Aus dem landwirtschaftlich-technologischen Institut der Universität Breslau.

Ein Beitrag zur Kenntnis des hannoverschen Erdöls.

Inaugural-Dissertation

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

veröffentlicht

von

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Johannes Riemer
aus Damnitz.

Mittwoch, den 13. März 1907, Mittags 12½ Uhr
in der Aula Leopoldina:

Vortrag:
Über die Entstehung des Erdöls
und
Promotion.

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1907.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau.

Referent: Geheimer Regierungsrat Professor Dr. **A. Ladenburg.**

Das Rigorosum wurde bestanden am 2. März 1907.

Meinen Eltern

gewidmet.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Felix B. Ahrens

für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit, für sein Interesse daran, sowie für sein stetes Wohlwollen verbindlichst zu danken.

Den Assistenten des landwirtschaftlich-technologischen Instituts

Herrn Dr. Curt Bartsch

und

Herrn Dr. Reinhold Baumert

spreche ich ebenfalls für die Förderung meines Wissens, sowie für die Ratschläge bei der Ausführung meiner Arbeit, meinen besten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548224_0160

Erdöl kommt in Deutschland nur in drei Gegenden in solchen Mengen vor, dass seine Ausbeute in grösserem Massstabe lohnend ist, nämlich in der Lüneburger Heide, im Elsass und am Tegernsee.

Das letztere Erdöl, von Mönchen gesammelt und unter der Bezeichnung „Quirinusöl“ als Heilmittel für Menschen und Haustiere verwendet, ist nachweislich schon seit dem Jahre 1430 bekannt. Die nach St. Quirinus benannte Quelle, aus der man das Oel schöpfte, lieferte damals täglich 42 Liter Oel. Das Elsässer Erdöl wird zum ersten Male im Jahre 1498 erwähnt, jedoch als etwas schon längst Bekanntes, während wir die erste Nachricht über das hannoversche Oel, das bitumen nigrum, im Jahre 1546 in Agricolas „De natura eorum quae effluunt ex terra“ finden.

Die Ausbeute geschah früher in sehr primitiver Weise, indem man, wo das Oel nicht wie bei Tegernsee von selbst an die Oberfläche trat, sogenannte Teerkuhlen oder Fettlöcher anlegte, die etwa 1,5—3 m lang, 1—$1^1/_4$ m breit und 3—6 m tief gegraben und oben ausgezimmert wurden. Das austretende Wasser war mit einer Oelschicht bedeckt, die mittelst hölzerner Schöpfkellen abgeschöpft und in hölzernen Sammelkästen aufbewahrt wurde. So gewann man das Oel im Hannoverschen. Im Elsass wurde der ölhaltige Sand in Wassergruben gebracht, stark umgerührt und das sich an der Oberfläche sammelnde Oel abgeschöpft.

Den ersten Tiefbaubetrieb finden wir im Jahre 1735 zu Pechelbronn, jedoch erst durch das Aufblühen der Petroleumindustrie in Pennsylvanien vom Jahre 1859 ab

wurde man auch in Deutschland veranlasst, auf eine rationellere Ausbeute hinzuarbeiten, zuerst im Hannoverschen, dann im Elsass und schliesslich auch bei Tegernsee.

Bis vor kurzem waren die Erdöllager des Elsass die ergibigsten. Sie lieferten noch im Jahre 1898 etwa 90% der Gesammtproduktion Deutschlands[1]). In letzter Zeit jedoch ist das Elsass durch Hannover, speziell Wietze, weit überholt worden. Die Produktion von Tegernsee ist nie eine nennenswerte gewesen.

Letzteres Lager befindet sich an der Westseite des Tegernsees. Eine grössere Ausdehnung desselben ist bisher mit Sicherheit nicht festgestellt worden.

Im Elsass sind zwei Vorkommen zu unterscheiden, das kleinere oberelsässische bei Altkirch im Illtal und das grössere unterelsässische in der Umgebung von Hagenau mit reichen Springquellen bei Pechelbronn, in neuerer Zeit auch bei Biblisheim unweit Wörth und bei Ohlungen in der Nähe von Hagenau. Einige unbedeutende sporadisch vorkommende Lager bei Mutzig, Molsheim, St. Pilt bei Schlettstadt u. a. markieren gleichsam die Verbindung der beiden Hauptlager.

Das ausgedehnteste Erdölgebiet Deutschlands ist jedoch das der Lüneburger Heide. Es erstreckt sich in einer Länge von etwa 150 km mit Unterbrechungen und Abzweigungen in nördlicher und südlicher Richtung in fast ganz gerader von Nordwest nach Südost gehender Linie von Verden über Wietze mit Steinförde, Hänigsen, Edemissen und Oedesse (Oelheim) bis zu dem östlich von Braunschweig gelegenen Orte Kl. Schöppenstedt. Eine südlicher gelegene, von Limmer bei Hannover ausgehende Seitenlinie mit Vorkommen bei Sehnde, Oberg und Oelsburg führt ebenfalls bis in die Nähe von Braunschweig.

Dieses norddeutsche Erdölgebiet hat, nachdem es schon lange bekannt gewesen war, durch die im Jahre 1881 bei Oedesse (Oelheim) angebohrten Springquellen für kurze Zeit ausserordentliche Hoffnungen erweckt, so dass sich bereits

---

[1]) Häpke. Chemiker-Zeitung 1904. 618.

in wenigen Monaten 23 Gesellschaften zur Ausbeute der erhofften Schätze gebildet hatten, von denen im Jahre 1883 nur noch zwei bestanden, ein Beweis, wie schnell auf das Oelfieber die Reaktion gefolgt war.

Nach den Misserfolgen von Oelheim begann man am Ende der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts mit Bohrversuchen bei Wietze, einem an dem unterhalb Winsen in die Aller mündenden Flüsschen gleichen Namens gelegenen Dorfe der Lüneburger Heide. Es existierten dort sogenannte Teerkuhlen, die nachweislich schon im Jahre 1670 im Betrieb waren. Nachdem die ersten Bohrungen Erfolg gehabt hatten, bildeten sich bald mehrere Gesellschaften, so dass bereits nach zehn Jahren mehr als hundert Bohrlöcher vorhanden waren, die sich am linken Ufer der Wietze in der Streichungslinie von Südost nach Nordwest von den Teerkuhlen bis zum Dorfe erstreckten. In der Fortsetzung dieser Richtung wurden vor einigen Jahren auf dem rechten Ufer der Wietze in Tiefen von 200 m reichere Quellen erbohrt, worauf alle Gesellschaften auch auf dieses Terrain übergingen.

Im Jahre 1903 arbeiteten in Wietze und Umgebung bereits 15 Gesellschaften, und die Oelproduktion betrug in diesem Jahre über 40 000 t im Werte von etwa 3,2 Millionen Mark, ungefähr zwei Drittel der Gesammtproduktion Deutschlands, das im ganzen 62 686 t lieferte[1]).

Das bisher aufgeschlossene Gebiet von Wietze erstreckt sich etwa 3800 m in südost-nordwestlicher Richtung in die Länge und 1600 m in die Breite, umfasst also reichlich 60 ha.

Das in Wietze gewonnene Erdöl stammt aus zwei Zonen. Die obere reicht bis zu einer Tiefe von 250, manchmal bis 300 m und liefert ein dickflüssiges dunkelbraunes Oel von 0,935 bis 0,950 spez. Gewicht, das meistens von einer starken Sole mit einigen Prozenten Chlormagnesium begleitet ist. In der Tiefe bis etwa 380 m treten an verschiedenen Stellen spezifisch leichtere Oele von dunkelgrüner Farbe mit einem spez. Gewicht von 0,885 bis höchstens

[1]) Häpke. Chemiker-Zeitung 1904. 618. u. 1905. 467.

0,920 auf, die teilweise in grösserer Menge als die spezifisch schwereren Oele vorhanden sind. Eine dritte Zone ist bisher bis zur Tiefe von 890 m noch nicht erbohrt worden.

Die Ergibigkeit der einzelnen Bohrlöcher schwankt in weiten Grenzen, bei schweren Oelen zwischen einigen Fass (1 Barrel = 170 kg netto) bis zu etwa hundert Fass täglich und beträgt im guten Durchschnitt 40—50 Fass für den Tag. Leichtere Oele geben oft hundert Fass und darüber, doch ist ihre Ergibigkeit zeitlich beschränkt und nimmt nach Monaten ab, wobei aber Einzelfälle vorkommen, dass Bohrlöcher mehrere Jahre hindurch gleiche Ergibigkeit zeigen.

Leider sind die geologischen Verhältnisse des Wietzer Oelgebietes wenig bekannt, da die Bohrregister entweder geheim gehalten oder aber unzuverlässig geführt werden.

In dem älteren Terrain, südlich vom Dorfe, wo die Bohrungen nicht über 100 m hinausgingen, gehörten die durchsunkenen Schichten nach Professor Gottsche der Kreide an, während nördlich davon, auf dem rechten Ufer der Wietze das Vorkommen der oberen Zone an einen Ton mit Sandeinlagerungen, teilweise auch Kalk- oder Schwefelkies-einlagerungen gebunden ist, der nach den beim Bohren aufgefundenen spärlichen Resten von Pentakriniten, Belemniten und Posidonomya zu schliessen, dem unteren Jura (Lias) zugehört. Darüber ist Tertiär und Diluvial bis zu 80 m Mächtigkeit gelagert. Dagegen hat sich in einem etwa 400 m tiefen Bohrloch der bunte Sandstein, das unterste Glied der Trias, von Oel durchdrungen gefunden, während die darüber lagernden Kalksteine und braunen Schieferletten dem Muschelkalk und Kaeuper anzugehören scheinen. Diese Schichtenfolge würde auch zur Genüge den oben erwähnten Salzgehalt des Wassers erklären, das mit dem schweren Oel empordringt, zumal da bei einer bereits im Jahre 1873 angestellten Tiefbohrung bei Steinförde, 2 km von Wietze entfernt, ein 300 m mächtiges Salzlager und bei Oldau, etwa 5 km von den Oelfeldern entfernt, sogar ein Steinsalzmassiv von 1400 m Mächtigkeit aufgefunden wurde.

Schwerlich ist das Erdöl in den Ablagerungen der

Jura- und Triasformation entstanden, sondern findet sich in den Hohlräumen und Klüften auf sekundärer Lagerstätte, wohin es aus tieferen Horizonten durch Gasdruck, entstanden beim Pumpen und Ausfliessen aus den Bohrlöchern, emporgestiegen ist. Von anderer Seite ist die Ansicht geäussert, dass im Gebirgsbau dieses Oelgebietes Störungen und Verwerfungen stattgefunden haben, und dass hier ein Schollengebirge vorhanden sei. Eine Entscheidung darüber ist aber bei dem spärlichen Material unmöglich und noch als offene Frage zu behandeln.

Diesem soeben eingehend beschriebenen Erdölgebiet von Wietze entstammt das von mir untersuchte Rohöl. Bevor ich jedoch zur Hauptaufgabe dieser Arbeit übergehe, möchte ich in Kürze darstellen, wie weit unsere Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Erdöls bisher gediehen ist, unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten über Oele aus Nordamerika, Galizien und Baku, den drei bedeutendsten Oelgebieten der Welt.

Bekanntlich ist das Erdöl ein Gemisch der verschiedenartigsten gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe, mit geringen und wechselnden Beimengungen von Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen. In Folge der grossen Schwierigkeiten, welche die Trennung dieser vielen Bestandteile bietet, besitzen wir bisher kein vollständiges Bild über die Zusammensetzung des Erdöls.

Die Elementaranalyse gibt hierüber keinerlei Aufschluss. Aus einer grossen Reihe von Analysen ergeben sich folgende Zahlen: Der Kohlenstoffgehalt schwankt zwischen 79,5 und 88,7%, der an Wasserstoff zwischen 9,6 und 14,8%[1]. Stickstoff, dessen Anwesenheit im Petroleum erst spät entdeckt wurde, hat man ebenfalls in sehr wechselnden Mengen von 0,008 bis 1,1095%[2] gefunden. Ebenso ist Schwefel in fast allen Oelen vorhanden — 0,064—2,19%[3] — und bis jetzt bildet das Oel von Tegernsee in dieser Hinsicht die

[1]) Höfer. Das Erdöl und seine Verwandten. 38.

[2]) Muspratt. Theoretische, praktische u. analytische Chemie. VI. 2139.

[3]) Höfer. l. c. und Muspratt. 2140.

die einzige Ausnahme[1]). Ausserdem enthält jedes Oel noch Sauerstoff bis zu 6,9 %[2]), wobei jedoch darauf hingewiesen sei, dass das Erdöl, besonders das erwärmte, leicht Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, sodass häufig die hohen Prozentsätze dadurch bedingt sein können, dass die Probe längere Zeit der Luft ausgesetzt war und nicht mehr dem frischen Material entspricht.

Gleich mit den ersten Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Erdöls begann die Kontroverse darüber, ob die darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} oder $C_n^{\sim}H_{2n}$ angehören, und es ist besonders das Verdienst Englers und Jezioranskis, durch ihre Arbeiten über die elementare Zusammensetzung von Oelen verschiedener Herkunft diese Frage einigermassen aufgeklärt zu haben. Sie analysierten die bis 150°, die von 150 bis 200° und die über 200° siedenden Bestandteile und beobachteten ihr Verhalten gegenüber konzentrierter Schwefelsäure. Aus den erhaltenen Zahlen folgern sie[3]):

„In der Hauptsache nehmen wir an auf Grund der Resultate mit den niedriger siedenden Bestandteilen, dass die amerikanischen, galizischen, elsässischen und andere Erdöle aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, die von Baku und von Oelheim aus Naphtenkohlenwasserstoffen bestehen, ohne vice versa in den einzelnen Sorten das Vorkommen der entsprechenden anderen Kohlenwasserstoffreihen auszuschliessen. Sind doch selbst in den unter 150° siedenden Teilen stets mehr oder weniger grosse Mengen durch Schwefelsäure absorbierbar, also ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Aus den höher siedenden Teilen sind wiederholt geringe Mengen Acetylene, Benzole, selbst Kohlenwasserstoffe mit noch erheblich geringerem relativem Wasserstoffgehalt isoliert, jedoch sind dieses ihrer geringen Menge wegen nur accessorische Bestandteile und man nimmt an, dass die Natur der hochsiedenden der der niedrigsiedenden

[1]) Kast u. Lagai Polyt. Journ. 284, 69.
[2]) Höfer l. c.
[3]) Ber. 28, 2501.

Bestandteile entspricht. Dies ist aber nicht der Fall, vielmehr nimmt der Gehalt an Kohlenstoff, also auch der an ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit steigendem Kochpunkt der Fraktionen ganz allgemein zu. Die Menge der gesättigten Kohlenwasserstoffe kann nach dem relativen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff in den hochsiedenden Fraktionen nur gering sein. Darauf deutet auch das Verhalten der über 200° siedenden Bestandteile gegenüber konzentrierter Schwefelsäure, sowie die daraus meist nur in relativ geringer Menge ausscheidbaren Paraffine. Man darf also den Schluss ziehen, dass die bis 150° und auch noch die bis 200° siedenden Anteile vorwiegend gesättigte Kohlenwasserstoffe sind, während in den über 200° siedenden Anteilen in der Hauptsache ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten sind. Es müssen sogar, da der Kohlenstoffgehalt nicht unerheblich den der Aethylenreihe übersteigt, nicht unbedeutende Mengen wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe als die der Aethylenreihe vorhanden sein. Allerdings wird durch eine geringe Menge sehr wasserstoffarmer Kohlenwasserstoffe der Gesamtwasserstoffgehalt entsprechend stark gedrückt, so dass auf die Natur der ungesättigten Kohlenwasserstoffe kein sicherer Schluss zu ziehen ist. Erwiesen ist, dass die hochsiedenden Teile gegenüber den leichtsiedenden vorwiegend aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen. Die summarische Zusammensetzung des rohen Erdöls stimmt mehr mit der Formel $C_n H_{2n}$ überein als $C_n H_{2n+2}$.“

Den Anschauungen Englers und Jezioranskis widersprechen in keinerlei Weise die Ergebnisse der Untersuchungen anderer Forscher über die Natur der Kohlenwasserstoffe des Erdöls.

Zuerst haben Müller und Warren de la Rue[1]) bezüglich des Erdöls von Birma nachgewiesen, dass seine niedrigsiedenden Bestandteile vorwiegend der Reihe $C_n H_{2n+2}$ angehören. Pelouze und Cahours[2]) haben festgestellt,

[1]) Journal für prakt. Ch. 70, 300.
[2]) Ann. 124, 289. 127, 190. 129, 87.

dass die Kohlenwasserstoffe der amerikanischen Erdöle Glieder der Paraffinreihe sind und dreizehn Kohlenwasserstoffe — C_4H_{10} bis $C_{16}H_{34}$ — isoliert, während gleichzeitig Schorlemmer[1]) die Kohlenwasserstoffe C_5H_{12} bis C_8H_{18} aus pennsylvanischem Petroleum gewann und später nachwies, dass neben den normalen Kohlenwasserstoffen auch deren Isomere im amerikanischen Erdöl enthalten sind. Diese Untersuchungen wurden von anderen Chemikern bestätigt und Lemoine[2]) konnte in den niedrigsiedenden Anteilen neben C_8H_{18} bis $C_{10}H_{22}$ nur 3% durch Brom entfernbare Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} nachweisen. Auch im galizischen Erdöl sind die gesättigten Kohlenwasserstoffe vom Pentan bis Nonan durch Lachowicz[3]) und schliesslich in Oelen verschiedenster Herkunft durch Engler und seine Schüler nachgewiesen worden.

Kohlenwasserstoffe der empirischen Zusammensetzung C_nH_{2n} finden sich ebenfalls in allen Erdölen. Pebal[4]) und Tutschew[5]) sprechen die Kohlenwasserstoffe der galizischen, Mendelejew[6]), Beilstein und Kurbatow[7]) Markownikow[8]) u.a. die Hauptbestandteile des kaukasischen Erdöls als Kohlenwasserstoffe dieser Zusammensetzung an. Dass es bei den meisten Erdölen jedoch keine Olefine sind, beweist schon ihr Verhalten gegen Brom.

Auf diese Kohlenwasserstoffe, die wohl in ihrer Zusammensetzung, nicht aber in ihrem chemischen Verhalten mit denen der Aethylenreihe übereinstimmen und die man jetzt allgemein als Naphtene bezeichnet, haben zuerst Beilstein und Kurbatow[7]) hingewiesen, aufmerksam gemacht durch das hohe spezifische Gewicht der Destillate des kaukasischen

---

[1]) Ann. 127, 311.
[2]) Ber. 17. Ref. 132.
[3]) Ann. 220, 188.
[4]) Ann. 115, 21.
[5]) Journ. für prakt. Ch. 93, 394.
[6]) Polyt. Journ. 250, 171.
[7]) Ber. 13, 1818.
[8]) Ber. 16, 1873.

Erdöls gegenüber den entsprechenden Destillaten amerikanischer Oele. Auf Grund des chemischen Verhaltens der Naphtene insbesondere gegenüber rauchender Schwefelsäure nnd Brom, sowie gestützt auf Analysen, kamen Beilstein und Kurbatow zu der Ueberzeugung, dass diese Kohlenwasserstoffe identisch seien mit den von Wreden[1]) aus Benzol und dessen Homologen dargestellten aromatischen Hexahydrüren, also nach der Formel $C_n H_{2n-6} H_6$ zusammengesetzt seien. Dieser Ansicht schlossen sich Schützenberger und Jonin[2]) an, dagegen bestritten Markownikow und Ogloblin[3]), von denen auch die Bezeichnung „Naphtene" stammt, die Identität mit den Wredenschen Hexahydrüren besonders auf Grund der Beobachtung, dass Okto- und Nononaphten bei der Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure nur unwesentliche Mengen Trinitroisoxylol bezw. Trinitromesitylen liefern. Als aber nachgewiesen wurde, dass die Hexahydrüre beim Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure ebenfalls nur eine geringe Ausbeute der betreffenden Nitroprodukte ergeben, griff Markownikow die Frage nach der Konstitution der Naphtene nochmals auf. Er hatte beobachtet, dass beim Erhitzen hochsiedender Petroleumfraktionen mit Schwefel bedeutende Mengen Schwefelwasserstoff entwickelt werden und stellte denselben Versuch mit sorgfältig gereinigtem Oktonaphten an, nitrierte darauf das Reaktionsprodukt und erhielt eine bedeutende Ausbeute an Trinitro-m-Xylol. Es war also durch das Erhitzen mit Schwefel das Oktonaphten in Isoxylol übergegangen, ein Vorgang, der sich am einfachsten erklären lässt, wenn man das Oktonaphten als Hexahydroisoxylol auffasst. Auf Grund dieser Tatsache schloss sich Markownikow gleichfalls der Ansicht Beilsteins und Kurbatows an. Krämer[4]) war anfangs geneigt, die Naphtene als eine Mischung von Methankohlenwasserstoffen

[1]) Ann. 187, 66.
[2]) Ber. 13, 2498.
[3]) Ber. 16, 1073.
[4]) Sitzungsber. des Ver. zur Förderung des Gewerbefleisses in Preussen. 1885, 192.

mit aromatischen anzusehen, hat aber in einer später veröffentlichten Arbeit[1]) die Existenz und Selbständigkeit der Hexahydrüre der aromatischen Reihe zugegeben, so dass eine Zeit hindurch sämtliche namhafteren Chemiker, die sich mit der Untersuchung der Naphtene beschäftigt haben, diese als Hexahydrüre der aromatischen Kohlenwasserstoffe betrachteten.

Jedoch bereits im Jahre 1890 kam Markownikow[2]) auf Grund einer Arbeit über die synthetische Darstellung des Heptanaphtens aus Suberon zu der Ansicht, dass die Naphtene nicht bloss als hexahydrierte Benzole, sondern auch als mit ihnen isomere Polymethylene aufgefasst werden können, und ein Jahr später sprach Ossian Aschan[3]), der die Chemie der Naphtensäuren zum Gegenstand eingehender Studien gemacht hatte, die später ausführlicher besprochen werden sollen, die Vermutung aus, dass die Naphtene möglicherweise nichts mit den aromatischen Hexahydrüren gemeinsam haben, sondern als Polymethylene aufzufassen sind. Etwa zu derselben Zeit wiederholte Kijner[4]) die Versuche Wredens über die Hydrierung von Benzol mit Jodwasserstoff und erhielt zwar einen Kohlenwasserstoff C_6H_{12}, derselbe lieferte aber beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure kein Nitrobenzol, wie es Wreden für sein Hexahydrobenzol angegeben hatte. Nachdem er festgestellt hatte, dass Wreden kein reines Material in den Händen gehabt hatte, kam er geführt durch die Vermutung, dass bei der Reaktion wahrscheinlich molekulare Umwandlungen stattgefunden haben, auf Grund weiterer Arbeiten[5]) über das Wredensche Hexahydrobenzol zu dem Schlusse, dass dasselbe überhaupt keinen Sechsring besitzt, sondern Methylpentamethylen ist. Es war somit erwiesen, dass der Benzolkern unter Einwirkung von Jodwasserstoff bei hohen Temperaturen in einen fünfgliedrigen Kern übergehen kann und die

[1]) Ber. 20, 596.

[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 1890, 77.

[3]) Ann. 271, 231. Ber. 24, 1864 u. 2617. 25, 886 u. 3658.

[4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1891 20, 1892 450.

[5]) Ibidem 26, 375, 29 210, 531, 584.

Forschung über das Wesen der Naphtene von dem Gedanken emanzipiert, dass diese etwas mit hexahydrierten Benzolen gemeinsam haben müssen.

Den Uebergang vom Sechsring in den Fünfring haben Markownikow und Palgunow[1]) studiert und den Beweis erbracht, dass das sogenannte Methylpentamethylen auch tatsächlich einen Fünfring enthält. Bruhn[2]) hat sich dahin geäussert, dass die Naphtene durchweg als Homologe des Pentamethylens aufzufassen sind und dass der Umstand, dass sie häufig in Benzolabkömmlinge überführt werden können, lediglich auf Umwandlungen bei hohen Temperaturen zurückzuführen ist. Jedoch diese Anschauungen bezüglich des einheitlichen Charakters der Naphtene sind falsch, vielmehr unterliegt es keinem Zweifel, dass ausser dem Fünfring auch der Sechsring vorhanden ist, nachdem es Aschan[3]) gelungen ist, aus der bei 80° siedenden Fraktion der Apscheronschen Naphta durch Kochen mit Salpetersäure Adipinsäure in guter Ausbeute zn erhalten.

Nach dem heutigen Stande der Forschung sind somit die Naphtene des Erdöls als Kohlenwasserstoffe anfzufassen, die zum mindesten zwei verschiedenen Systemen angehören, welche abgeleitet werden können 1. von den hexahydrierten Benzolen, und 2. von einem fünfgliedrigen Kohlenstoffkern (Pentamethylen).

Naphtene finden sich in grösster Menge in den kaukasischen Oelen, aber auch im amerikanischen Oel wurden sie von Beilstein und Kurbatow[4]) nachgewiesen, während Lachowicz[5]) aus dem hohen spezifischen Gewicht von Fraktionen des galizischen Erdöls auf ihr Vorhandensein schloss. Krämer und Böttticher[6]) fanden sie im Oel von

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 28, 125.
[2]) Ber. 31, 1803. Chem.-Ztg. 1898 900.
[3]) Ber. 32, 1769.
[4]) Ber. 13, 2028.
[5]) Ann. l. c.
[6]) Ber. 20, 595.

Pechelbronn, Oelheim und Tegernsee, Engler und seine Schüler in fast allen von ihnen untersuchten Erdölen.

Auch Olefine sind im Erdöl nachgewiesen worden, in kleiner Menge im galizischen Rohöl von Tutschew[1]), von Warren und Chandler im pensylvanischen Oel. In grösseren Mengen fand sie letzterer im kalifornischen Oel. Demgegenüber weisen Lachowicz[2]) und Engler[3]) darauf hin, dass die Olefine meistenteils in Destillationsprodukten gefunden worden sind, so dass die Annahme nicht ungerechtfertigt erscheint, dass sie sich in vielen Fällen erst bei der Destillation durch den Zerfall anderer Komponenten des Erdöls, besonders der hochsiedenden, gebildet haben können.

Aromatische Kohlenwasserstoffe haben zuerst Müller und Warren de la Rue[4]) aus dem Erdöl von Birma und zwar durch Salpetersäure als Nitrobenzol, Dinitrotoluol und Trinitroxylol, durch Schwefelsäure als Cumolschwefelsäure ausgeschieden, bald darauf auch Pebal[5]) aus galizischem Erdöl. Im pensylvanischen Petroleum wies Schorlemmer Benzol, Toluol und Xylol gleichfalls als Nitroverbindungen nach, Engler[6]) in demselben Oel erhebliche Mengen Pseudocumol und Mesitylen als Bromverbindungen, später zusammen mit Bock[7]) in vielen anderen Erdölen sowohl als Brom- wie auch als Nitroverbindungen. Später gelang der Nachweis des Pseudocumols im Erdöl von Baku Markownikow und Ogloblin[8]) zusammen mit Durol und Isodurol, Isomeren des Cymols, Diäthyltoluol, Isoamylbenzol und anderen Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{11}H_{16}$. Ferner fand Markownikow[9]) ausser genannten noch Benzol, Toluol,

---

[1]) Journ. für prakt. Ch. l. c.
[2]) Ann. l. c.
[3]) Die deutschen Erdöle 17.
[4]) Journ. für prakt. Ch. l. c.
[5]) Ann. 115, 19.
[6]) Ber. 12, 2187.
[7]) Inaug.-Dissert. Breslau 1880.
[8]) Ber. 16, 1875.
[9]) Ann. 234, 89.

Isoxylol, Mesitylen, Diäthylbenzol und dessen Isomere, sowie eine Anzahl Kohlenwasserstoffe unbekannter Konstitution. Lachowicz[1]) war schon vorher der Nachweis der meisten der oben genannten aromatischen Kohlenwasserstoffe im galizischen Oel gelungen.

Ausser den bisher angeführten Kohlenwasserstoffen wurden besonders in den hochsiedenden Fraktionen noch andere teils sicher nachgewiesen, teils mit mehr oder weniger triftigen Gründen vermutet. Sie sind aber entweder ihrer Seltenheit oder der ausserordentlich geringen Mengen wegen von keiner besonderen Bedeutung.

Auf die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe schloss Mendelejew aus dem Verhalten mancher Fraktionen des Bakuöls gegen Kaliumpermanganat, Salpetersäure und Queksilberjodid, und Markownikow und Ogloblin[2]) ist es in der Tat gelungen, solche in geringer Menge nachzuweisen. Mabery[3]) hat aus verschiedenen amerikanischen Oelen folgende Glieder dieser Reihe isoliert:

$C_{13}H_{24}$, $C_{16}H_{30}$, $C_{19}H_{36}$, $C_{21}H_{40}$, $C_{22}H_{42}$ und $C_{24}H_{46}$.

Auch Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-4} sind im Erdöl gefunden worden. So hat der Letztgenannte C_{17}-H_{30} $C_{18}H_{32}$, $C_{23}H_{42}$, $C_{24}H_{44}$ und $C_{25}H_{46}$ isoliert. Załoziecki[4]) hat terpenartige Kohlenwasserstoffe in einer Ligroïnabfalllauge aus galizischem Petroleum aufgefunden, während Krämer Terpene und Polyterpene als Bestandteile der höhersiedenden dickflüssigen Fraktionen vermutet. Die Anwesenheit derselben im Petroleum erklärt das Verharzen und Verpechen desselben. Die Annahme einer Polymerisation und Oxydation der Terpenbestandteile des Erdöls ist am geeignetsten, diese Erscheinung zu erklären.

In den über 210° siedenden Fraktionen haben Markownikow und Ogloblin in sehr geringer Menge Kohlenwasser-

[1]) Ann. 220, 188 und Ber. 16, 2663.
[2]) Ber. 18, 2234.
[3]) Zeitschr. für angew. Ch. 1905, 1867.
[4]) Polyt. Journ. 293, 115.

stoffe vom Typus C_nH_{2n-8} abgeschieden. Ein Glied dieser Reihe $C_{11}H_{14}$ fanden sie in der Fraktion 240—250°, zwei andere Glieder derselben Reihe, $C_{27}H_{46}$ und $C_{29}H_{50}$, hat Mabery[1]) im amerikanischen Petroleum gefunden. Ferner erhielten Markownikow und Ogloblin aus der Fraktion 240 — 250° des Bakuöls Verbindungen neuer Reihen: C_nH_{2n-10} ($C_{11}H_{12}$ und $C_{12}H_{14}$) und C_nH_{2n-12} ($C_{13}H_{14}$). Krämer[2]) fand in der Fraktion 200—300° der Erdöle von Tegernsee und Oelheim Naphtalin in sehr geringer Menge und vermutete noch andere Naphtalinabkömmlinge. Er leitete auch die Verschiedenheit der spezifischen Gewichte, besonders die grosse Schwere einzelner Fraktionen nicht sowohl von der Beimengung des Benzols als von der des Naphtalins und anderer wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe ab. Tamman[3]) hat aus Erdöl ein neues Dimethylnaphtalin und zwei neue Trimethylnaphtaline isoliert.

Aus amerikanischen Residuen hat Hemiliani[4]) einen Körper hergestellt, den er Petrocen nannte und dessen Konstitution noch nicht genügend aufgeklärt ist. Während Gräbe und Walter[5]) ihn für identisch mit Picen halten, sieht ihn Prunier[6]) für ein Gemisch hochsiedender, äusserst kohlenstoffreicher Verbindungen an. Bei der Destillation von Rückständen sind ferner Anthracen, Phenanthren, Chrysen. Chrysacen und Pyren erhalten worden, aber wohl schwerlich als ursprünglich im Erdöl enthaltene Substanzen, sondern wahrscheinlich erst infolge der hohen Temperatur, der die Rückstände ausgesetzt waren, entstanden.

Der im Erdöl fast stets vorkommende Sauerstoff findet sich vorwiegend in Form von Säuren und Phenolen vor. Letztere entdeckten Pebal und Freund[7]), während

[1]) Zeitschr. für angew. Ch. l. c.
[2]) Sitzungsberichte l. c. u. Ber. 20, 605.
[3]) D.R.P. 95, 379.
[4]) Jahresber. 1879, 317.
[5]) Ber. 13, 175.
[6]) Jahresber. 1879, 317.
[7]) Ann. 115, 21.

Engler[1]) freie Fettsäuren fand. Den Hauptbestandteil der säureartigen Körper bilden aber die sogenannten Petrol- oder Naphtasäuren, die teils ursprünglich im Petroleum enthalten sind, teils erst durch Sauerstoffabsorption aus der Luft sich bilden.

Die erste Säure dieser Art isolierten Hell und Medinger[2]) aus walachischem Petroleum durch Behandlung mit Natronlauge, wobei sie ein Säuregemisch von schmierseifenartiger Beschaffenheit erhielten. Mit Hilfe des Methylesters gewannen sie daraus eine bei 258—261° siedende Säure der empirischen Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_2$, also der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ der Oelsäurereihe. Jedoch das chemische Verhalten dieser Säure stimmte durchaus nicht mit dem der Oelsäuren überein, sie addierte nicht Brom, sondern wurde dadurch in der Wärme substituiert, während Salpetersäure nicht oxydierend, sondern nitrierend wirkte, Kali aber ohne jegliche Einwirkung blieb.

Einige Jahre später gelang Markownikow und Oglobin[3]) die Isolierung zweier Petrolsäuren aus kaukasischem Erdöl, deren Formel sie als $C_{10}H_{19}\cdot COOH$ und $C_{11}H_{21}\cdot COOH$ feststellten und die sie als Deka- und Undekanaphtenkarbonsäure ansprachen. Erstere wurde als identisch mit der Säure von Hell und Medinger erkannt.

Aus Oelheimer und Elsässer Oel isolierten Krämer und Böttticher[4]) Dodeka- und Tetradekanaphtenkarbonsäure — $C_{12}H_{25}\cdot COOH$ und $C_{14}H_{27}\cdot COOH$ —, es gelang ihnen aber nicht, diese Säuren in die betreffenden Naphtene umzuwandeln.

Sehr eingehend hat die Petrolsäuren Ossian Aschan[5]) studiert und aus Bakuöl die drei Naphtensäuren mit niedrigstem Kohlenstoffgehalt, Hexa-, Hepta- und Oktonaphtenkarbonsäure abgeschieden und näher untersucht. Ihm gelang es auch, aus diesen Säuren die entsprechenden Kohlenwasserstoffe zu

---

[1]) Ber. 16, 1873.
[2]) Ber. 7, 1216.
[3]) Ber. 16, 1876.
[4]) Ber. 18, 3110.
[5]) Ber. 23, 867.

gewinnen, indem er die Karboxylgruppe durch Reduktion mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor abspaltete. Wenn man nun annimmt, dass die Petrolsäuren die Karbonsäuren der Naphtene und letztere die Hexahydrüre der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind, so müssten sie identisch sein mit den Hexahydrüren der einbasischen aromatischen Säuren. Um dieses festzustellen, studierten Aschan[1]) und Markownikow[2]) die Hexahydrobenzoesäure und kamen zu dem Ergebnis, dass sie mit der Hexanaphtenkarbonsäure keineswegs identisch ist. Aschan schliesst daraus, dass die Naphtenkarbonsäuren keine Hexahydrüre der aromatischen Monokarbonsäuren sind und dass entweder die Bildung der Naphtene aus denselben einer Umlagerung bei der Reduktion zuzuschreiben ist, oder aber, dass wohl Naphtenkarbonsäuren und Naphtene einer Reihe angehören, letztere aber nicht als Hexahydrüre der Benzolreihe, sondern als eine besondere Klasse von Kohlenwasserstoffen aufzufassen sind. Die letztere Vermutung ist durch die neuere Forschung als die richtige befunden worden.

Im Gegensatz zu Aschan nimmt Zaloziecki[3]) an, dass in den Petrolsäuren nicht ein Ring von sechs Kohlenstoffatomen mit einer Karboxylgruppe verbunden ist, sondern dass eine nur teilweise geschlossene Kette ohne Karboxylgruppe vorhanden ist. Er betrachtet die Petrolsäuren als Laktoalkohole mit Säurecharakter und hat auch in der Tat ein Gemisch solcher Laktoalkohole aus einer galizischen Abfallschwefelsäure hergestellt.

In welchen Verbindungen sich der Stickstoff im Erdöl findet, ist bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden. Bandrowski[4]) untersuchte den aus grösseren Oelmengen extrahierten basischen Bestandteil des Rohöls von Sloboda Rungurska und folgerte aus Analysen und qualitativen Re-

[1]) Ber. 24, 1864 u. 2617, 25, 886 u. 3658.
[2]) Ber. 25, 370 u. 3355.
[3]) Ber. 24, 1808 Chem.-Ztg. 1892. 51.
[4]) Monatshefte für Chemie 8, 224.

aktionen die Anwesenheit alkaloidartiger Basen. Zaloziecki[1]) untersuchte Säureteer aus Erdöl von Boryslaw und Mac Garvey[2]) einen elsässischen Säureteer auf stickstoffhaltige basische Bestandteile. Ihre Untersuchungen machen es wahrscheinlich, dass der Stickstoff in Form hydrierter Pyridinbasen im Petroleum vorkommt.

Ebenso ist die Frage, in welcher Verbindung Schwefel im Erdöl vorkommt, noch nicht endgültig gelöst. Mabery und Smith[3]) wollen Alkylsulfide isoliert und die Abwesenheit von Merkaptauen und Thiophenverbindungen nachgewiesen haben. Dagegen erheben aber Kast und Lagai[4]) begründete Bedenken. Krämer nimmt thiophenartige Verbindungen an.

Zum Schluss bleibt mir nur noch übrig, einiges über die hannoverschen Erdöle hinzuzufügen, über die verhältnismässig wenig gearbeitet worden ist. Der erste, welcher sich darüber äusserte, war Bunsen[5]), der in einem am 2. November 1878 in Kassel gehaltenen Vortrage sich dahin aussprach, „dass das Erdöl der Lüneburger Heide ähnlich entstanden sei und in seinen Bestandteilen analoge, wenn auch nicht völlig identische Eigenschaften zeige wie der Steinkohlenteer. Später haben insbesondere Bussenius und Eisenstuck[6]) sowie Uelsmann[7]) eingehendere Untersuchungen über die Zusammensetzung des hannoverschen Petroleums veröffentlicht. Die beiden Erstgenannten erhielten bei Einwirkung von Salpeter- Schwefelsäure Trinitroxylol, woraus zu schliessen ist, dass das rohe Oel Xylol oder Hydroxylol enthält. Dieselben Chemiker suchten nachzuweisen, dass

[1]) Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse 101, Abt. II, 421.

[2]) Inaugural-Dissertation. Heidelberg, 1896.

[3]) Ber. 22, 3303.

[4]) Polyt. Journ. 284, 69.

[5]) Dritter Jahresber. über die Tätigkeit des Vereins für Naturkunde in Kassel.

[6]) Ann. 113, 151.

[7]) Ann. 114, 279.

Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe den Hauptbestandteil des hannoverschen Erdöls bilden, während nach Uelsmann dasselbe Oel vorwiegend aus solchen der Sumpfgasreihe bestehen soll.

Ausser den Genannten haben sich noch Engler[1]) und Krämer[2]) mit dem hannoverschen Erdöl beschäftigt und darin Pseudocumol und Mesitylen, sowie Naphtenkarbonsäure nachgewiesen. Ausserdem sind Paraffin, Harze und Schwefelverbindungen, die ständigen Begleiter des rohen Erdöls vorhanden.

Alle diese Untersuchungen erstreckten sich jedoch nur auf das Oel von Oelheim, ein solches von Wietze ist bisher von Niemand eingehend und systematisch untersucht worden.

---

[1]) Die deutschen Erdöle.

[2]) Verh. des Ver. zur Förderung des Gewerbefl. 1885. Ber. 18,3110.

Experimenteller Teil.

Physikalische Eigenschaften.

Als Material zu meiner Arbeit dienten 10 Liter eines von der Erdölbohrgesellschaft „Wietze“ zur Verfügung gestellten Oeles. Dasselbe war von teerartiger Beschaffenheit, schwarzbraun gefärbt, selbst in ganz dünner Schicht undurchsichtig und roch nicht unangenehm schwach nach Petroleum. An mechanischen Verunreinigungen enthielt es nur 0,06—0,07 %, im übrigen löste es sich ohne Rückstand in Benzol, Aether und Chloroform auf.

Ferner enthielt es 0,86 % Wasser, welches wie fast jedes mit Petroleum vorkommende Wasser einen stark salzigen Geschmack besass und nach dem Eindampfen 25,27 % Salz hinterliess. Dieses bestand, wie die qualitative Analyse ergab, vorwiegend aus Chlornatrium mit geringen Mengen Chlorkalium und Chlormagnesium und Spuren von Calciumsulfat.

Die spez. Viskosität wurde mit Englers Viskosimeter bei 60° C zu 12,16, das spez. Gewicht mit Mohrscher Wage bei 15° C zu 0,941 bestimmt.

Der Entflammungspunkt, im offenen Tiegel bestimmt, lag bei 105°, der Brennpunkt bei 143° C.

Die Fähigkeit zu verdunsten war sehr gering. Ich liess eine gewogene Menge des Oels in offener Schale acht Wochen hindurch stehen und wog es am Ende jeder Woche. Die Gewichtsabnahme betrug:

In der ersten Woche	0,92 %
„ „ zweiten „	0,59 %
„ „ dritten „	0,41 %
„ „ vierten „	0,29 %
„ „ fünften „	0,27 %
„ „ sechsten und siebenten Woche	0,40 %
„ „ achten Woche	0,18 %
Zusammen	3,06 %

Darstellung von Brennölen.

Um eine Uebersicht über die einzelnen Bestandteile (Benzin, Brennöl, Schmieröl) des Rohöls zu erhalten, unterwarf ich dasselbe der Destillation mit dem von Engler konstruierten Apparat[1]) nach folgendem Verfahren:

Ich erhitzte langsam bis 150° und, da bis zu dieser Temperatur kein Oel überdestillierte, ohne Unterbrechung bis 300°, liess, bei dieser Temperatur angelangt, um etwa 20° abkühlen und erhitzte wiederum bis 300°, was ich solange wiederholte, bis kein Destillat mehr überging. Der Beginn des Siedens lag bei 200°. Aus 100 ccm. = 94,5 gr. Rohöl erhielt ich:

15,8 ccm. = 13,0 gr. Leuchtöl (bis 300°)
und 84,2 ccm. = 81,5 gr. Residuen (über 300°).

Das Leuchtöl war hellgelb gefärbt, besass das spezifische Gewicht 0,86 (bei 15° C), einen Brechungsindex[2]) von 1,463 und ein spezifisches Brechungsvermögen von 0,5384. Seine spezifische Viskosität betrug 1,44 (bei 20° C), der Entflammungspunkt lag bei 47°, der Brennpunkt bei 69° C. Der Rückstand, eine schwarze dickflüssige Masse hatte das spez. Gewicht 0,9742.

Diesen Rückstand versuchte ich mit überhitztem Wasserdampf zu destillieren, der Versuch war aber unausführbar,

---

[1]) Böckmann-Lunge, Chemisch-techn. Untersuchungsmethoden. Fünfte Auflage. Bd. III, 11—12.

[2]) Sämtliche Brechungsindices wurden mit Pulfrichs Reagenzglas-Refraktoskop für rotes Licht bestimmt.

weil die dicke teerartige Masse beim Einleiten des Dampfes ausserordentlich stark schäumte und in den Kühler überstieg, selbst als ich versuchte, aus einem sehr grossen Kolben ein geringes Quantum zu destillieren. Deshalb griff ich zum sogenannten Krackingverfahren und destillierte aus gewöhnlicher Glasretorte auf Drahtnetz ohne Thermometer bis zur vollständigen Verkokung. Auf diese Weise erhielt ich aus 100 gr. Residuen:

75 gr. Destillat,
18 gr. Kocks,
7 gr. Verlust.

Das Destillat besass einen stark brenzlichen, sehr unangenehmen Geruch und eine im durchfallenden Lichte braune, im auffallenden Licht grün fluoreszierende Farbe. Sein spez. Gewicht betrug 0,869, die spez. Viskosität 1,51, sein Entflammungspunkt lag bei 45°, der Entzündungspunkt bei 64° C.

Dieses Destillat wurde gleich dem Rohöl der Destillation nach dem Englerschen Verfahren unterworfen und ergab folgende Werte: Aus 100 ccm. = 79 gr. erhielt ich:

5 ccm. = 3 gr, Benzin (bis 150° C)
45 ccm. = 34 gr. Leuchtöl (150—300° C)
50 ccm. = 42 gr. Schmieröl (über 300° C).

Das Leuchtöl besass ein spez. Gewicht von 0,8292, eine spez. Viskosität von 1,03, es entflammte bei 34° und brannte bei 49°, das über 300° siedende Schmieröl vom spez. Gewicht 0,9092 und einer spez. Viskosität von 3,16 entflammte bei 161° und brannte bei 187°. Vom Benzin bestimmte ich seiner geringen Menge wegen nur das spezifische Gewicht und zwar zu 0,813.

Vereinigt man die Resultate beider Destillationen, so erhält man folgende Zahlen, welche als einigermassen bestimmend fhr den technischen Wert des Rohöls gelten können: 94,5 gr. Rohöl ergaben bei der ersten Destillation 13,0 gr. Leuchtöl und 81,5 gr. Residuen. Rechnet man auf letztere Zahl die Resultate der Krackingdestillation um, so entsprechen den 81,5 gr. Residuen:

61,0 gr. Destillat,
14,5 gr. Koks,
6,0 gr. Verlust.

Wiederum 61,0 gr. Destillat entsprechen:

2,5 gr. Benzin,
26,0 gr. Leuchtöl,
32,5 gr. Schmieröl.

In Prozenten ausgedrückt:

	Benzin	Leuchtöl	Schmier-öl	Koks	Verlust	
100 % Rohöl, dar.	—	13,76 %	—	—	—	u.
86,24 % Re-siduen, dar.	—	—	—	15,52 %	6,04 %	u.
64,68 % Destill.,dar.	2,46 %	27,84 %	34,38 %	—	—	
Zusammen:	2,46 %	41,60 %	34,38 %	15,52 %	6,04 %	=100 %

Ausser dem soeben beschriebenen wandte ich noch ein zweites Verfahren an, um eine ausgiebigere Ausbeute an Leuchtöl zu erzielen, als bei der einfachen Destillation des Rohöls. Ich destillierte aus 500 ccm. fassenden Retorte etwa 300 ccm. Rohöl bei einem Vakuum von ungefähr 50 mm. bis zur vollständigen Verkokung. Die Destillation begann bei 125° C, ein besonders starkes Ueberdestillieren fand statt um 300°, von wo ab das Thermometer sehr schnell über 360° stieg.

Ich erhielt aus einer Reihe von Versuchen im Durchschnitt:

85 % Destillat,
10 % Rückstand (Koks),
5 % Verlust,

letzteren infolge Bildung von Gasen, die sich durch Kühlung nicht verdichten liessen. Dieselben wurden durch die Saugpumpe abgesogen, das Wasser derselben nahm dadurch einen eigentümlichen, etwas an Knoblauch erinnernden sehr starken Geruch an.

Der koksartige Rückstand roch deutlich nach Schwefelwasserstoff, eine Erscheinung, die auch von Krämer[1]) beim Destillieren eines Oelheimer Oels beobachtet wurde.

Das Destillat war in Geruch und Farbe dem durch den Krackingprozess gewonnenen durchaus ähnlich, sein Entflammungspunkt lag bei 67° C, der Brennpunkt bei 101°, die spez. Viskosität betrug 1,93, das spez. Gewicht 0,8753.

Die Destillation nach dem Englerschen Verfahren ergab aus 100 ccm. = 86 gr. Vakuumdestillat:

36,6 ccm. = 24,5 gr. Leuchtöl und
63,4 ccm. = 61,5 gr. Schmieröl.

Da 86 gr. Vakuumdestillat ungefähr 100 gr. Rohöl entsprechen, folgt aus obigen Zahlen, dass die Ausbeute an Leuchtöl bei diesem Verfahren die bei der direkten Destillation des Rohöls (ausschl. des Krackingverfahrens) erzielte erheblich übertrifft und zwar um 10,74 gr.

Das durch Destillation im Vakuum gewonnene Leuchtöl besass ein spez. Gewicht von 0,8315, eine spez. Viskosität von 1,40, sein Flammpunkt lag bei 44°, der Brennpunkt bei 61°, während beim Schmieröl das spez. Gewicht 0,9107 und die spez. Viskosität 4,14 betrug und der Flammpunkt bei 153°, der Brennpunkt bei 178° lag.

Zum Schluss dieses Abschnittes wiederhole ich der besseren Uebersicht wegen noch einmal in tabellarischer Zusammenstellung die für spez. Gewicht, spez. Viskosität, Flamm- und Brennpunkt gefundenen Werte. Die spez. Gewichte sind durchweg bei 15° C und mit Ausnahme der Benzins, bei dem ich mich des Pyknometers bediente, mit der Mohrschen Wage bestimmt. Die Viskosität ist bei 20° C. gemessen, nur beim Rohöl seiner Dickflüssigkeit wegen bei 60° C.

---

[1]) Ber. d. Ver. znr Förderung d. Gewerbefleisses, 1885, 295.

	Spez. Gew.	Spez. Viskosität	Flammpunkt	Brennpunkt
Rohöl	0,9410	12,16	105°	143°
Leuchtöl aus Rohöl	0,8600	1,44	47°	69°
Residuen aus Rohöl	0,9742	—	—	—
Krackingdestillat	0,8690	1,51	45°	64°
Benzin a. Krackingdestillat	0,8130	—	—	—
Leuchtöl aus „	0,8292	1,03	34°	49°
Schmieröl „ „	0,9092	3,16	161°	187°
Vakuumdestillat	0,8753	1,93	67°	101°
Leuchtöl aus Vakuumdestillat	0,8315	1,40	44°	61°
Schmieröl aus Vakuumdestillat	0,9107	4,14	153°	178°

Die chemische Natur der Bestandteile des Oels.

Wie alle anderen Erdöle ist auch das von Wietze ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen verschiedener Reihen mit geringen Beimengungen von Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

1. Für Kohlenstoff und Wasserstoff:

I. 0,1784 gr. Substanz lieferten:
0,5684 gr. CO_2
0,1834 gr. H_2O
dem entsprechen:
86,89 % C
11,50 % H

II. 0,1521 gr. Substanz lieferten:
0,4838 gr. CO_2
0,1568 gr. H_2O
Dem entsprechen:
86,75 % C
11,53 % H

Im Durchschnitt:
86,82 % C
11,52 % H

2. Für Schwefel (nach Carius):

I. 0,5343 gr. Substanz lieferten:
0,02937 gr. $BaSO_4$

Dem entsprechen: 0,75 % S

II. 0,4595 gr. Substanz lieferten:
0,02307 gr. $BaSO_4$

Dem entsprechen: 0,69 % S

Im Durchschnitt: 0,72 % S.

3. Für Stickstoff (nach Kjeldahl):

I. 2,162 gr. Substanz lieferten:
0,009968 gr. N

In Prozenten: 0,46 % N

II. 1,8885 gr. Substanz lieferten:
0,009212 gr. N

In Prozenten: 0,49 % N

Im Durchschnitt: 0,47 % N

4. Für Sauerstoff (aus der Differenz.)
0,47 % O.

Bei der Untersuchung des Rohöls auf die chemische Natur seiner einzelnen Bestandteile hin musste ich mich wie fast alle meine Vorgänger auf dem Gebiet der Erdölchemie von vornherein auf die unter 300° siedenden Anteile beschränken, da mit dem wachsenden Siedepunkte die Gemische der Homologen der verschiedensten Kohlenwasserstoffreihen immer unentwirrbarer werden, so dass eine auch nur annähernde Isolierung einzelner Bestandteile mit Hülfe der bis jetzt bekannten und erprobten Trennungsmethoden unmöglich ist, zumal ich nur eine verhältnismässig geringe Menge Rohmaterial (10 Liter) zur Verfügung hatte.

Zur Gewinnung dieser Bestandteile unterwarf ich das Rohöl der sogenannten Normaldestillation nach Engler[1]).

Ich destillierte bis 300° C vier Fraktionen ab, von denen jede 25° umfasste, und erhielt aus 100 ccm. = 94,5 gr. Rohöl im Mittel:

Von 200—225°:	2,6 ccm. =	1,848 gr.
„ 225—250°:	3,6 ccm. =	2,847 gr.
„ 250—275°:	4,3 ccm. =	3,623 gr.
„ 275—300°:	5,8 ccm. =	4,968 gr.
Zusammen:	16,3 ccm. =	13,286 gr.

Alle Fraktionen waren mehr oder weniger gelb gefärbt und besassen einen ziemlich scharfen Geruch.

Mit diesen Destillaten stellte ich zunächst vergleichende Untersuchungen an über das Verhalten der einzelnen Fraktionen gegen konzentrierte und rauchende Schwefelsäure. Denn es ist eine bekannte Tatsache, dass die Erdöle Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, die gegen Schwefelsäure verschiedenes Verhalten zeigen. Während sich nämlich ein Teil in konz. Schwefelsäure löst, verhält sich der andere dagegen vollkommen indifferent. Zu der ersten Gruppe gehören die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Aethylen- und Acetylenreihe sowie die Benzolhomologen, während die zweite Gruppe fast ausschliesslich aus Paraffinen und Naphtenen besteht. Letztere werden allerdings durch rauchende Schwefelsäure wenn auch nur schwierig und in geringen Mengen, unter Entwicklung schwefliger Säure zu aromatischen Sulfosäuren gelöst, während die Paraffine, namentlich die normalen gegen Schwefelsäure gänzlich unempfindlich sind und höchstens direkt zu Kohlensäure und Wasser oxydiert werden.

Ich arbeitete in folgender Weise. Je 10 ccm. der zu untersuchenden Fraktion wurden in einer Glashahnbürette mit 30 ccm. konz. Schwefelsäure längere Zeit heftig geschüttelt, absitzen gelassen und die Säureschicht abgezogen. Dieses Verfahren wurde einmal wiederholt, darauf zu dem zurückgebliebenen Oel 30 ccm. rauchender Schwefelsäure

[1]) Böckmann-Lunge l. c.

gegeben, abermals kräftig durchgeschüttelt, wobei sich das Gemisch stark erhitzte und schweflige Säure entwickelte, abgelassen und dasselbe Verfahren ebenfalls wiederholt.

Ich erhielt auf diese Weise folgende Zahlen:

	Von konz. Schwefelsäure absorbiert.	Von rauchender Schwefelsäure absorbiert.	Von Schwefelsäure nicht absorbiert.
Rohöl	65,0 %	26,3 %	8,7 %
Fr. 200—225°	5,0 %	10,0 %	85,0 %
Fr. 225—250°	12,9 %	11,4 %	75,7 %
Fr. 250—275°	18,8 %	13,8 %	67,4 %
Fr. 275—300°	23,0 %	23,6 %	53,4 %
Ueber 300°	97,5 %	Fast alles	Spuren.

Hieraus lässt sich der Schluss ziehen, dass das Erdöl von Wietze zum weitaus grössten Teil aus ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen besteht, während die Methankohlenwasserstoffe und Naphtene einen bei weitem geringeren Bestandteil ausmachen und nur in den niedrigsiedenden Fraktionen vorwiegen.

Eine eigentümliche Erscheinung, die ich beobachtete ohne ihren Grund entdecken zu können, war, dass das Rohöl beim Versetzen mit konz. Schwefelsäure eine prachtvolle, blaue Fluoreszenz zeigte, die jedoch nach kurzer Zeit spurlos verschwand.

Weiteren Aufschluss über die Zusammensetzung des Oels hoffte ich zu erhalten durch Ausführung einer Reihe von Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen. Ich verbrannte alle vier Fraktionen, sowie den über 300° siedenden Rückstand. Die Fraktionen hatte ich vorher durch Schütteln mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge möglichst von sauerstoffhaltigen Bestandteilen befreit, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Die Verbrennungen

wurden sämtlich im Sauerstoffstrom ausgeführt. Nachstehend die Ergebnisse der Analysen:

Fraktion 200—225: 0,1198 gr. Substanz lieferten:
0,3764 gr. CO_2
0,1396 gr. H_2O

Dem entsprechen:
85,69 % C
13,04 % H

Fraktion 225—250: 0,1216 gr. Substanz lieferten:
0,3860 gr. CO_2
0,1409 gr. H_2O

Dem entsprechen:
86,57 % C
12,96 % H

Fraktion 250—275: 0,1090 gr. Substanz lieferten:
0,3474 gr. CO_2
0,1238 gr. H_2O

Dem entsprechen:
86,92 % C
12,71 % H

Fraktion 275—300: 0,1310 gr. Substanz lieferten:
0,4144 gr. CO_2
0,1494 gr. H_2O

Dem entsprechen:
86,27 % C
12,77 % H

Rückstand über 300: 0,1450 gr. Substanz lieferten:
0,4650 gr. CO_2
0,1483 gr. H_2O

Dem entsprechen:
87,46 % C
11,44 % H

Von der Bestimmung des Molekulargewichts nahm ich Abstand, weil ich mir davon keine brauchbaren Resultate versprechen konnte, da in den nur mit Natronlauge gereinigten Fraktionen allzuviel Kohlenwasserstoffe verschiedener Reihen neben einander vorhanden waren.

Ich unterwarf nun dieselben Fraktionen einer mehrmaligen Behandlung mit konz. und rauchender Schwefelsäure, wusch mit Natronlauge, verdünnter Sodalösung und Wasser bis zur neutralen Reaktion und trocknete mit gekörntem Chlorcalcium. Durch diese Behandlung wurden die Oele vollkommen wasserklar und nahmen einen schwachen, angenehmen Geruch an. Von den so behandelten Fraktionen machte ich abermals Elementaranalysen und ausserdem Molekulargewichtsbestimmungen durch Feststellung der Gefrierpunktserniedrigung des Benzols. Nachstehend die Resultate:

Fraktion 200—225: Elementaranalyse:

0,1231 gr. Substanz lieferten:
0,3898 gr. CO_2
0,1469 gr. H_2O

Dem entsprechen:
86,36 % C
13,35 % H

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0504 gr. Substanz erniedrigten den Gefrierpunkt von 11,2611 gr. Benzol um 0,16° C.

Dem entspricht das Molekulargewicht 143.

Fraktion 225—250: Elementaranalyse:

0,1153 gr. Substanz lieferten:
0,3654 gr. CO_2
0,1360 gr. H_2O

Dem entsprechen:
86,43 % C
13,20 % H

ἐνταῦθα (I, 4, 1; 4, 4; 22, 5: II, 6, 2[a]; 6, 3; 20, 9; 28, 4; III, 4, 2; 15, 4; IV, 4, 8; 17, 7; 36, 6; V, 2, 2[a]; 20, 8; VII, 12, 3; 16, 9; 18, 3; VIII, 53, 2; IX, 5, 14; 13, 9; 13, 10; 37, 3; 40, 2; X, 1, 4, 1, 9; 6, 6; 22, 6).
τότε (I, 8, 3; 13, 1[a]; II, 29, 10; III, 1, 2; 19, 10; IV, 6, 6; 16, 1; 19, 6; 22, 2; 24, 4; 27, 3[c]; VII, 2, 6; 15, 3; 15, 11; IX, 14, 2; 15, 5),
αὐτίκα (II, 2, 7; 9, 7; 23, 1; III, 4, 1; 9, 8; VI, 11, 13; VII, 14, 2; 16, 3; VIII, 11, 2; IX, 9, 5; 23, 4),
παραυτίκα (III, 23, 5; IV, 17, 6),
οὕτω(ς) (V, 16, 5; IX, 5, 9; 13, 5; 14, 1),
τηνικαῦτα (VIII, 27, 9),
τέλος (II, 9, 3),
ἔνθα δή (VII, 10, 9),
ἤδη (I, 21, 2; 28, 9; X, 20, 6),
ὕστερον (I, 27, 5[a]; IV, 2, 2),
μετ' οὐ πολύ (IV, 9, 4),
οὐ πολὺ ὕστερον (II, 33, 4).

Nonnusquam duae harum particularum una in apodosi exstant, ut IV, 16, 7: τότε et αὐτίκα, aut IX, 14, 4: τότε et παραυτίκα. Etiam χρόνος vox adhibita est, ut III, 19, 13 (χρόνῳ δὲ ὡς κτλ.); VI, 11, 6[b] (ἀνὰ χρόνον δὲ ὡς κτλ.); X, 19, 4 (χρόνου δὲ ὡς ὁ ναὸς ἐποιεῖτο ἐγγινομένου).

Dignus est qui proferatur locus IV, 17, 7: ὡς δὲ οἱ Λακεδαιμόνιοι συνέμισγον καὶ ἦσαν ἐς τὸ κατ' αὐτοὺς οἱ Μεσσήνιοι τετραμμένοι, ἐνταῦθα Ἀριστοκράτης ἀρχομένης τῆς μάχης ἀπῆγε τοὺς Ἀρκάδας. Ubi Pausanias verba ἀρχομένης τῆς μάχης, quibus idem sensus inest atque verbis ὡς-συνέμισγον, adhibuit, quo magis ostenderet perfidiam Aristocratis, qui non in pugna fugisset, sed ipso initio proelii Arcades abduxit.

Inquiramus nunc, quales actiones horum enuntiatorum sint. In Herodoti libris a coniunctione ὡς pendet praecipue indicativus, etiam infinitivus, coniunctivus, optativus[1]), in Thucydidis libris solus indicativus.[2]) Apud utrumque actionem enuntiati subordinati semper apodoseos actioni antecedere

[1]) Brackett, p. 229 sq., 232.
[2]) Warren, pp. 65, 66, 75, 76.

Aus obiger Tabelle ersieht man, dass der Kohlenstoffgehalt sämtlicher analysierter Produkte den der höchstmolekularen Methankohlenwasserstoffe ($C_{60}H_{122}$ enthält 85,40 %) bedeutend überschreitet, auch durchweg über dem der Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} (C = 85,71) liegt, während andererseits der Wasserstoffgehalt niedriger als der der Reihen C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} ist. Ferner bemerkt man, dass im allgemeinen der Kohlenstoffgehalt mit steigendem Siedepunkt wächst, während der Wasserstoffgehalt fällt. Dem widersprechen scheinbar die Analysen der mit Natronlauge gereinigten Fraktionen, aber wenn man berücksichtigt, dass darin noch schwefel-, stickstoff- und möglicherweise auch sauerstoffhaltige Körper vorhanden sein können, und dass andererseits die Differenzen innerhalb der Fehlergrenzen liegen, wird man annehmen dürfen, dass diese Ausnahme die Regel nicht umstösst, zumal der Wasserstoffgehalt mit einer unbedeutenden Ausnahme durchweg fallende Tendenz zeigt. Auf Grund der beobachteten Tatsachen kommt man zu dem Schlusse, dass das Rohöl zu einem nicht unbedeutenden Teil aus Kohlenwasserstoffen besteht, die kohlenstoffreicher sind als die der Reihen C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}, und dass diese Kohlenwasserstoffe besonders in den höhersiedenden Fraktionen vorhanden sind. Meine Resultate bestätigen somit nur die in der Einleitung erwähnten Ansichten Englers und Jezioranskis und sind ein neuer Beweis für die Richtigkeit derselben.

Aus den Molekulargewichtsbestimmungen lässt sich nichts weiter folgern, als dass man es mit ziemlich hochmolekularen Verbindungen zu tun hat.

Soweit die Untersuchungen über die allgemeine Zusammensetzung des Erdöls von Wietze. Im Folgenden sollen die Versuche wiedergegeben werden, einzelne Kohlenwasserstoffklassen oder gar Kohlenwasserstoffe nachzuweisen.

1. Acetylene und Olefine.

Die Kohlenwasserstoffe beider Reihen scheinen in dem Wietzer Oel in nicht unerheblicher Menge vorhanden zu sein, da Brom von dem Rohöl unter Zischen absorbiert wurde.

Ich bestimmte deshalb quantitativ das Verhalten der einzelnen Fraktionen gegen Brom. Eine gewogene und mit Schwefelkohlenstoff verdünnte Menge Oel wurde unter guter Kühlung langsam mit Brom versetzt, bis die ganze Flüssigkeit gerötet erschien und jeder weitere Tropfen Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoff gelöst wurde. Die gefundenen Werte rechnete ich auf je 10 gr. Oel um und erhielt so folgende Zahlen:

Fr. 200—225 : 10 gr.	Oel	absorbieren	0,2638 gr. Brom
Fr. 225—250 : 10 gr.	„	„	0,3596 gr. „
Fr. 250—275 : 10 gr.	„	„	0,4093 gr. „
Fr. 275—300 : 10 gr.	„	„	0,6375 gr. „

2. Paraffine und Naphtene.

Da das höchste Methanhomologe, welches sich noch zur Trennung durch fraktionierte Destillation eignet, das Normal-Nonan, bei 138° siedet, musste ich auf die Isolierung eines oder mehrerer Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe verzichten und mich damit begnügen, ihr Vorhandensein neben dem von Naphtenen nachzuweisen. Vorher aber musste erst mit Sicherheit festgestellt werden, ob sich Naphtene überhaupt vorfinden.

Zu diesem Zwecke bediente ich mich der von Engler und Schneider[1]) ausgearbeiteten Methode, welche auf folgenden Tatsachen beruht. Vergleicht man die spezifischen Gewichte der entsprechenden Paraffine, Olefine, Benzolhomologen und Naphtene mit einander, so ergibt sich eine grosse Verschiedenheit derselben, derart, dass die Benzolhomologen die grössten, die Paraffine die kleinsten spezifischen Gewichte besitzen und zwischen ihnen in gleichmässiger Reihenfolge die Naphtene und Olefine liegen. Eine gleiche Relation besteht auch in Bezug auf die Brechungsexponenten. Setzt man nun diese beiden Werte in Beziehuug zu einander, so stellt der Ausdruck $\frac{\text{Brechungsexponent} - 1}{\text{Spez. Gewicht}}$ das

[1]) Inaugural-Dissertation. Karlsruhe 1888.

sogenannte spezifische Brechungsvermögen dar. Für dieses letztere besitzen ebenfalls die aromatischen Kohlenwasserstoffe die höchsten Werte und nach ihnen die Olefine und Paraffine, während die Naphtene zuletzt kommen. Werden daher aus einem Kohlenwasserstoffgemisch, welches Paraffine, Naphtene, Olefine und Benzolhomologe enthält, die beiden letzteren wenn auch nur teilweise durch konzentrierte Schwefelsäure entfernt, so müssen im Rückstand alle drei Faktoren kleiner werden. Nimmt man aus diesem Rückstand durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure einen Teil der Naphtene fort, wodurch die Paraffine das Uebergewicht erhalten, so werden spez. Gewicht und Brechungsexponent kleiner, während das spez. Brechungsvermögen steigt.

Zur Ausführung dieses Versuches wurden wiederum die Fraktionen von 200—300° verwendet, die vorher sorgfältig gereinigt und getrocknet wurden. In folgenden drei Tabellen sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

I. Spezifisches Gewicht.

(Bestimmt mit Pyknometer bei 15° C.)

	Ungereinigt	M. konz. H_2SO_4 behandelt	Mit rauchender H_2SO_4 behand.
Fr. 200—225°	0,8197	0,8173	0,8068
Fr. 225—250°	0,8309	0,8298	0,8145
Fr. 250—275°	0,8556	0,8455	0,8295
Fr. 275—300°	0,8756	0,8628	0,8442

II. Brechungsexponent.

Fr. 200—225°	1,445	1,439	1,436
Fr. 225—250°	1,452	1,447	1,441
Fr. 250—275°	1,463	1,458	1,457
Fr. 275—300°	1,478	1,471	1,456

III. Spezifisches Brechungsvermögen.

Fr. 200—225°	0,5429	0,5371	0,5404
Fr. 225—250°	0,5440	0,5387	0,5414
Fr. 250—275°	0,5411	0,5417	0,5509
Fr. 275—300°	0,5459	0,5459	0,5401

Betrachtet man diese Ergebnisse, so findet man, dass nach dem Behandeln mit konz. Schwefelsäure alle drei Werte mit zwei das spez. Brechungsvermögen betreffenden Ausnahmen gefallen sind, was darauf hindeutet, dass die durch Schwefelsäure entfernten Kohlenwasserstoffe Olefine und Benzolhomologe waren. Nach Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wurden das spez. Gewicht und der Brechungsexponent abermals kleiner, während das spez. Brechungsvermögen, eine Fraktion ausgenommen, sich vergrösserte. Allerdings waren durch die Behandlung mit rauchender Schwefelsäure — ich hatte zweimal mit je etwa dem gleichen Volum ausgeschüttelt — bei weitem nicht alle darin lösbaren Kohlenwasserstoffe entfernt, denn wie ich mich bei einer andern Gelegenheit überzeugte, lösten sich selbst bei fünf- und mehrmaliger Behandlung immer noch gewisse Mengen in der Schwefelsäure auf, immerhin genügen die erhaltenen Resultate als Nachweis für das Vorhandensein von Naphtenen.

Diese Methode wird vervollständigt durch eine andere, welche von Krämer und Böttticher[1]) stammt und welche einfach darin besteht, dass von einer bestimmten, auf das Sorgfältigste mit konz. Schwefelsäure gereinigten Erdölfraktion, innerhalb welcher ein Paraffin und Naphten sieden, das spez. Gewicht bestimmt und Verbrennungen angefertigt werden. Es eignet sich hierzu gut die Fraktion 155—160°, welche Normaldekan und Dekanaphten umfasst. Krämer und Böttticher haben diese Werte für vier Erdölsorten ermittelt, welche sich je nach ihrem Naphtengehalt in folgender Reihenfolge darbieten:

	$C_{10}H_{22}$	Tegernsee	Pechelbronn	Oelheim	Baku	$C_{10}H_{20}$
% C	84,39	84,76	84,90	84,86	85,54	85,59
% H	15,61	15,09	15,34	14.79	14,62	14,41
Spez. Gewicht	0,757 (16°)	0,752	0,752	0,762	0,785	0,783 (15°)

[1]) Ber. 20, 597.

Diesen Weg schlug auch ich ein. Durch wiederholte Fraktionierung der niedrigersiedenden Destillate des Rohöls hatte ich schliesslich einen garnicht geringen Vorlauf erhalten, der zwischen 150° und 200° siedete. Aus diesem Vorlauf schied ich durch mehrmaliges Fraktionieren den zwischen 155° und 160° siedenden Bestandteil aus und bestimmte davon elementere Zusammensetzung, spez. Gewicht bei 15° C und Molekulargewicht.

Die Analyse ergab: 0,0948 gr. Substanz lieferten:
0,2952 gr. CO_2
0,1292 gr. H_2O

Dem entsprechen:
84,93 % C
15,25 % H

Das spez. Gewicht wurde zu 0,7608 ermittelt.

Molekulargewichtsbestimmung:
0,0874 gr. Substanz erniedrigten den Gefrierpunkt von 10,6599 gr. Benzol um 0,31°.
Dem entspricht das Molekulargewicht 135.

Somit käme das Wietzer Oel in der oben angeführten Tabelle zwischen dem von Pechelbronn und Oelheim zu stehen. Das Dekan scheint in dieser Fraktion vorzuwiegen, ausserdem scheinen auch noch Kohlenwasserstoffe von niedrigerem Molekulargewicht vorhanden zu sein, wodurch es sich erklären liesse, dass das gefundene Molekulargewicht 135 kleiner war als das theoretische des Dekans 142,2 und selbst des Dekanaphtens 140,2.

In gleicher Weise verfuhr ich mit Fraktion 160—165.

Analyse: 0,1074 gr. Substanz lieferten:
0,3346 gr. CO_2
0,1462 gr. H_2O

Dem entsprechen:
84,97 % C
15,22 % H

Spez. Gewicht: 0,7706.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,1148 gr. Substanz erniedrigten den Gefrierpunkt von 10,7473 gr. Benzol um 0,375° C.

Dem entspricht das Molekulargewicht 149.

Auch diese Werte liegen zwischen den theoretischen des Dekans und des Dekanaphtens mit dem Unterschiede, dass jetzt anscheinend das Dekanaphten vorwiegt und auch höhermolekulare Kohlenwasserstoffe beigemischt sind, welche verursachen, dass das gefundene Molekulargewicht grösser ist als die theoretischen Werte für beide Kohlenwasserstoffe.

Mit Hülte dieser Methode gelang es mir, nacheinander die Anwesenheit von Dekan und Dekanaphten, Undekan und Undekanaphten, Dodekan und Dodekanaphten, Tridekan und Tridekanaphten sowie Pentadekanaphten nachzuweisen.

Undekan und Undekanaphten wies ich nach in Fraktion 180—185°.

Analyse: 0,0994 gr. Substanz lieferten:
0,3104 gr. CO_2
0,1306 gr. H_2O

Dem entsprechen:	Theoretische Werte für:	
	$C_{14}H_{24}$	$C_{11}H_{22}$
85,16 % C	84,51 % C	85,60 % C
14,70 % H	15,49 % H	14,40 % H

Spez. Gewicht:

Gefunden:	$C_{11}H_{24}$ (15°):	$C_{11}H_{22}$ (14°)
0,7910	0,7448	0,8002

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0806 gr. Substanz erniedrigten den Gefrierpunkt von 8,1777 gr. Benzol um 0,32° C.

Dem entspricht das Molekulargewicht 157.

Theoretisch für $C_{11}H_{24}$:	156,2
„ „ $C_{11}H_{22}$:	154,2

Dodekan und Dodekanaphten in Fraktion 195 –200°

Analyse: 0,0972 gr. Substanz lieferten:
0,3050 gr. CO_2
0,1266 gr. H_2O

Dem entsprechen:	Theoretische Werte:	
85,58 % C	84,61 % C	85,61 % C
14,57 % H	15,39 % H	14,39 % H

Spez. Gewicht:

Gefunden:	$C_{12}H_{26}$ (15°):	$C_{12}H_{24}$ (15°)
0,8049	0,7548	0,8055

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0879 gr. Substanz erniedrigten den Gefrierpunkt von 8,2583 gr. Benzol um 0,33° C.

Dem entspricht das Molekulargewicht 165.

Theoretisch für	$C_{12}H_{26}$	170,2
» »	$C_{12}H_{24}$	168,2

Tridekan und Tridekanaphten in Fraktion 222—227°

Analyse: 0,1278 gr. Substanz lieferten:
0,4014 gr. CO_2
0,1620 gr. H_2O

Dem entsprechen:	Theoretische Werte:	
85,66 % C	84,70 % C	85,62 % C
14,18 % H	15,30 % H	14,38 % H

Spez. Gewicht:

Gefunden:	$C_{13}H_{28}$ (15°):	$C_{13}H_{26}$:
0,8255	0,7608	Unbekannt.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0707 gr. Substanz erniedrigten den Gefrierpunkt von 10,9022 gr. Benzol um 0,18° C.

Dem entspricht das Molekulargewicht 184.

Theoretisch für	$C_{13}H_{28}$	184,2
» »	$C_{13}D_{26}$	182,2

Die Fraktion bestand, nach dem Ergebnis der Analyse zu schliessen, vorwiegend aus Tridekanaphten, wofür auch das hohe spezifische Gewicht spricht, während das gefundene Molekulargewicht mehr auf Tridekan hinweist.

Pentadekan in Fraktion 248—253°. Um 250° herum blieb das Thermometer ziemlich lange stehen und ich erhielt bei dieser Temperatur ein bedeutendes Destillat.

Analyse: 0,1102 gr. Substanz lieferten:
0,3476 gr. CO_2
0,1374 gr. H_2O

Dem entsprechen:	Theoretisch für $C_{15}H_{30}$
86,03 % C	85,63 % C
13,95 % H	14,37 % H

Spez. Gewicht:

Gefunden:	$C_{15}H_{30}$ (17°):
0,8428	0,8294

Molekulargewichtsbestimmung:
0,0671 gr. Substanz erniedrigten den Gefrierpunkt von 10,9729 gr. Benzol um 0,15° C.
Dem entspricht das Molekulargewicht 213.
Theoretisch für $C_{15}H_{30}$ 210,2.

Gleiche Versuche mit der Fraktion 280—285° lieferten keine brauchbaren Werte, wohl deshalb, weil sich die Kohlenwasserstoffe beim Fraktionieren teilweise zersetzten.

An festem Paraffin war das Wietzer Oel arm. Ich bestimmte seinen Gehalt nach der Methode von Holde[1]) und erhielt aus 100 gr. Rohöl 0,2879 gr. festes Paraffin.

3. Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Da fast alle Petroleumarten Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe enthalten, versuchte ich aus dem Wietzer Oel einen oder mehrere dieser Körper zu isolieren. Ich verwandte dazu einen Teil des Vorlaufs 150—200°, da es Engler und seinen Schülern gelungen war aus dieser Fraktion in allen von ihnen untersuchten Erdölen Pseudocumol und Mesitylen zu gewinnen.

Ich nahm 50 ccm. des Vorlaufs und liess unter steter Kühlung ein Gemisch von 150 ccm. konz. Schwefelsäure und 75 ccm. Salpetersäure langsam zufliessen. Nach einigem Stehen bildete sich zwischen dem Oel und der Nitriersäure eine dünne syrupartige, gelbbraun gefärbte Schicht. Dieselbe

[1]) Böckmann-Lunge Bd. III, 9.

wurde mittelst Scheidetrichter von den beiden anderen Schichten getrennt und gemessen, es waren etwa 10 ccm. Da es mir nicht gelang, die Masse aus irgend einem Lösungsmittel umzukrystallisieren, versuchte ich sie durch Destillation mit Wasserdampf zu reinigen. Das überdestillierende Wasser war milchig, einzelne ölige Tropfen schwammen darin umher, es roch deutlich nach Fettsäuren. Da anzunehmen war, dass solche beim Nitrieren als Oxydationsprodukte entstanden sein konnten, suchte ich sie als Baryumsalze zu bestimmen. Ich kochte deshalb längere Zeit mit Baryumkarbonat, filtrierte vom Ueberschuss desselben ab und dampfte das Filtrat ein. Es krystallisierte ein gelbes warzenförmiges Salz aus, das jedoch nicht genügend rein zu erhalten war, um mit Erfolg analysiert zu werden.

Der nach der Wasserdampfdestillation im Kolben verbliebene Rückstand war rotbraun gefärbt, ganz zähflüssig und von harziger Beschaffenheit. Er löste sich in Aether, die Lösung wurde mit Sodalösung, sodann mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und verdunsten gelassen. Jedoch auch jetzt erhielt ich keine Krystalle, ebensowenig bei Krystallisierungsversuchen aus Chloroform, Benzol und Ligroin. Bei einem Versuch, das Produkt im Vakuum bei 60 mm. Druck zu destillieren, traten sofort Zersetzungserscheinungen auf.

Durch einen qualitativen Versuch hatte ich mir die Gewissheit verschafft, dass der Rückstand stickstoffhaltig sei, also Nitroprodukte enthalte. Ich versuchte nun, diese durch längeres Erwärmen mit Zinn und Salzsäure zu Amidoverbindungen zu reduzieren und letztere mit Wasserdampf zu destillieren. Das überdestillierende Wasser zeigte in der Tat basische Reaktion und Geruch, ich säuerte mit Salzsäure an, wodurch es sich intensiv rot färbte und dampfte ein. Aber das auf diese Weise erhaltene Produkt war in so geringer Menge vorhanden, dass eine Reinigung zum Zwecke der Analyse nicht ausführbar war.

Ich schliesse aus dem oben Gesagten, dass Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe in dem Vorlauf vorhanden

waren, deren Nitroverbindungen aber weder durch Krystallisations- noch durch Destillationsversuche im Vakuum, noch durch Ueberführung in Amidoverbindungen zu identifizieren waren.

4. Stickstoff-, schwefel- und sauerstoffhaltige Verbindungen.

Von einem Versuch irgend einen dieser Körper zu isolieren konnte ihrer geringen Menge wegen nicht die Rede sein, ich begnügte mich mit einem quantitativen Nachweis der in Rohöl und dessen einzelnen Fraktionen enthaltenen Säuremengen. Zu diesem Zwecke verdünnte ich 10 ccm. Rohöl mit 50 ccm. Alkohol und 50 ccm. Wasser, schüttelte mit 0,09201 N.-Natronlauge in der Wärme längere Zeit durch, trennte vom Rohöl und titrierte mit $^1/_{10}$ N.-Oxalsäure. Die Fraktionen schüttelte ich ohne vorhergehende Verdünnung mit Natronlauge. Nachstehend die Resultate in ccm. Normalsäure von je 1000 ccm. Oel.

Rohöl: 1000 ccm. (= 926 gr.)	enth.	13,89 ccm.	Normalsäure
Fr. 200—225: 1000 ccm. (= 807 gr.)	„	2,34 ccm.	„
Fr. 225—250: 1000 ccm. (= 826 gr.)	„	3,00 ccm.	„
Fr. 250—275: 1000 ccm. (= 848 gr.)	„	4,10 ccm.	„
Fr. 275—300: 1000 ccm. (= 870 gr.)	„	5,33 ccm.	„

5. Asphalt.

Den Asphaltgehalt bestimmte ich nach Holde[1]). Die Analyse ergab:

1) Für in Benzin unlöslichen Asphalt:
1,6932 gr. Rohöl lieferten
0,0174 gr. Asphalt.
Dem entsprechen:
1,03 % Asphalt

---

[1]) Böckmann-Lunge, Bd. III, 7.

2) Für in Alkohol-Aether unlöslichen Asphalt-Pech:

2,0671 gr. Rohöl lieferten
0,4279 gr. Asphalt.

Dem entsprechen:
20,70 % Asphaltpech.

Schluss.

Zum Schluss einige vergleichende Betrachtungen, um zu zeigen, welche Stellung das Erdöl von Wietze unter den anderen deutschen Erdölen einnimmt.

Mit Bezug auf das spez. Gewicht gehört es zu den schwersten deutschen Erdölen. Während das von Tegernsee ein spez. Gewicht von nur 0,712, das von Oelheim von 0,895—0,915 zeigt, besitzt das von Wietze ein solches von 0,941 und wird nur von dem Pechelbronner Schachtöl übertroffen, welches ein spez. Gewicht von 0,95—0,97 hat.

Wenn man die Dichten der Einzelfraktionen betrachtet, so findet man, dass das Wietzer Oel dem Oelheimer ähnlich ist. Allerdings lassen sich die von Engler[1]) angeführten Zahlen mit den meinigen nicht nebeneinander stellen, da Engler zu seinen Bestimmungen andere Fraktionen verwendete als ich, aber immerhin ersieht man aus einem Vergleich, dass die Differenzen zwischen beiden Oelen nur unbedeutend sein können. Des weiteren Vergleiches halber führe ich auch die für das Elsässer und Tegernseer Oel geltenden Zahlen an.

	Fr. 190–210	Fr. 240–260	Fr. 290–310
Tegernsee	0,7840	0,8130	0,8370
Pechelbronn:	0,7900	0,8155	0,8320
Oelheim:	0,8155	0,8420	0,8625
	Fr. 200—225	Fr. 250—275	Fr. 275—300
Wietze:	0,8197	0,8556	0,8756

[1]) Engler, die deutschen Erdöle, 509.

Eine ähnliche Beziehung besteht zwischen den für den Lichtbrechungsexponenten gefundenen Werten, wobei zu bemerken ist, dass die Englerschen Bestimmungen mit Abbéschem Refraktometer für gelbes, die meinigen mit Pulfrich's Reagenzglas-Refraktoskop für rotes Licht ausgeführt worden sind.

	Fr. 190—210	Fr. 240—260	Fr. 290—310
Tegernsee:	1,437	1,451	1,465
Pechelbronn:	1,440	1,454	1,462
Oelheim:	1,450	1,468	1,480
	Fr. 200—225	Fr. 250—275	Fr. 275—300
Wietze:	1,445	1,463	1,478

Gleich dem Oelheimer Oel ist auch das Wietzer Oel arm an niedrigsiedenden Bestandteilen, reich dagegen an solchen mit dem Siedepunkte um 300°. Nachstehend die vergleichenden Werte für eine Reihe von Oelen. Die betr. Versuche sind ebenso wie der meinige mit dem Englerschen Apparat mit je 100 ccm. Oel ausgeführt.

		Bis 150°	150—300°	Über 300°
Pechelbronn I	ccm.	—	30,5	69,5
	gr.	—	24,8	—
Pechelbronn II	ccm.	10,0	29,5	60,1
	gr.	7,1	24,3	—
Oelheim	ccm.	—	32,0	68,0
	gr.	—	24,4	—
Tegernsee	ccm.	24,0	43,0	33,0
	gr.	17,8	34,4	—
Wietze	ccm.	—	15,8	84,2
	gr.	—	13,0	—

Aus der Tabelle geht hervor, dass das Wietzer Oel das an Leuchtöl ärmste deutsche Erdöl ist.

Ein reichhaltiges Material über die elementare Zusammensetzung der verschiedenen Rohöle verdanken wir den Untersuchungen St. Claire Devilles[1]), denen ich folgende, die deutschen Erdöle betreffenden Zahlen entnehme:

	C.	H.	O.
Pechelbronn I.	85,6	9,6	4,6
Pechelbronn II.	85,7	12,0	2,3
Schwabweiler I.	86,2	13,3	0,5
Schwabweiler II.	79,5	13,6	6,9
Ödesse.	80,4	12,8	6,9
Oberg.	84,4	11,5	4,1

Diesen reiht sich das Wietzer Oel mit folgenden Werten an:

$C = 86{,}82\%$; $H = 11{,}52\%$; $O = 0{,}47\%$.

Angaben über den Stickstoffgehalt deutscher Erdöle, mit denen ich den des Wietzer Oeles vergleichen könnte, fehlen gänzlich, dagegen hat Krämer[2]) drei deutsche Erdöle auf ihren Schwefelgehalt untersucht und folgende Zahlen gefunden:

Tegernsee: 0%
Elsass: 0,138—0,134%
Peine: 0,085—0,077%

Im Vergleich mit diesen Oelen ist das Wietzer Oel mit 0,72% als äusserst schwefelreich zu betrachten.

Ferner hat Krämer[3]) quantitativ den Säuregehalt deutscher Erdöle festgestellt und zwar in je 1000 ccm. Oel von

Tegernsee: 5,20 ccm Normalsäure.
Elsass: 14,20 ccm „
Oelheim: 22,04 ccm „

[1]) Comptes rendus, 66, 442, 68, 485, 69, 1007.
[2]) Ber. d. Ver. zur Beförderung d. Gewerbefl. 1885, 296.
[3]) l. c.

Ich fand in 1000 ccm Wietzer Oel den Säuregehalt zu 13,89 ccm Normalsäure.

Von dem Naphtengehalt des Wietzer Oels ist bereits im experimentellen Teil die Rede gewesen und gezeigt worden, dass es sich in dieser Beziehung eng an das Oelheimer Oel anschliesst. Gleich diesem gehört es zu den naphtenreichen Oelen, während das Elsässer und Tegernseer Erdöl arm an Naphtenen ist.

Auch bezüglich seines Gehaltes an festem Paraffin unterscheidet es sich nicht von dem Oelheimer Oel, es ist gleich diesem paraffinarm, während das Tegernseer Erdöl viel festes Paraffin enthält und das des Elsass eine Mittelstellung einnimmt. Vergleichende Zahlen anzuführen ist mir leider nicht möglich, da der Paraffingehalt nach den verschiedensten Methoden bestimmt worden ist, deren Ansprüche auf Genauigkeit der mit ihrer Hilfe erhaltenen Resultate sehr ungleich sind.

Dagegen ist das Wietzer Oel in seinem Asphaltgehalt durchaus von dem Oelheimer Oel verschieden. Während das letztere asphaltarm ist, was sich schon aus dem bei trockener Destillation erhaltenen Koksrückstande ergibt, der nur 3,92 % beträgt, lieferte das Wietzer Oel 15,34 %, ähnelte also dem des Elsass, das 16,28 % Koks gab, während das Tegernseer mit 3,07 % noch hinter dem Oelheimer zurückbleibt. Genauere Bestimmungen, die sich mit der meinigen vergleichen liessen, sind nicht gemacht worden.

Aus allen diesen Vergleichen geht hervor, dass das Wietzer Oel im allgemeinen dem Oelheimer ähnlich ist und sich von ihm hauptsächlich nur durch seinen hohen Asphaltgehalt und sein grosses spez. Gewicht, sowie durch den Umstand unterscheidet, dass es noch weniger bis 300° siedende Bestandteile enthält als das Oelheimer. Da bereits Engler und Krämer nachgewiesen haben, dass das Oelheimer Erdöl dem von Baku nahe verwandt ist, trage ich kein Bedenken, auch das Wietzer Oel auf Grund seiner nahen Beziehungen zum Oelheimer Oel zu den Oelen zu stellen, die sich infolge ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften um das kaukasische Erdöl gruppieren.

Lebenslauf.

Ich, Johannes Riemer, katholischer Konfession, bin am 25. September 1876 zu Damnitz, Kreis Schlochau in Westpreussen geboren als Sohn des Besitzers Herrmann Riemer und seiner Ehefrau Theresia, geb. Labenz.

Vom sechsten Lebensjahre ab besuchte ich die Volksschule meines Heimatsortes, von Ostern 1887 das Gymnasium zu Konitz, das ich Ostern 1897 mit dem Reifezeugnis verliess. Nach zweijähriger kaufmännischer Tätigkeit in Süd-Russland trat ich Ostern 1899 in das Priesterseminar zu Pelplin, verliess dasselbe im Juli 1900, studierte während des Winter-Semesters 1900/01 in Münster i. W. Theologie, verbrachte das Sommer-Semester 1901 im elterlichen Hause und genügte vom 1. Oktober 1901 bis 1. Oktober 1902 meiner Militärpflicht beim Infanterie-Regiment No. 13 zu Münster. Gleichzeitig war ich bei der Philosophischen Fakultät der dortigen Königlichen Akademie immatrikuliert. Am 5. November 1902 wurde ich bei der Universität Breslau immatrikuliert, der ich seit dieser Zeit ohne Unterbrechung angehört habe. Hier bestand ich auch die chemische Verbandsprüfung und vollendete während der letzten drei Semester im landwirtschaftlich-technologischen Institut vorliegende Arbeit.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Ebbinghaus, Frech, Herz, Hintze, Kappes, Kastner, König, Ladenburg, Lummer, Meyer, Reinganum, Salkowski, Schaefer.

Allen diesen Herren spreche ich hiermit meinen aufrichtigsten Dank aus.